

## Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 20. Mitt.<sup>1</sup> (Reaktivität von $\beta$ -Acylvinyl-triphenylphosphoniumsalzen)

Von

**M. Rasberger und E. Zbiral**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

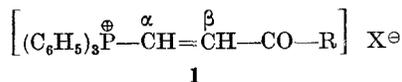
(Eingegangen am 26. September 1968)

Es wird über ein neues Darstellungsverfahren von 4-Acyl-1,2,3-triazolen ausgehend von  $\beta$ -Acylvinyltriphenylphosphoniumsalzen berichtet.

*Reactions with Organic Compounds of Phosphorus, XX: Reactivity of  $\beta$ -Acylvinyl-triphenylphosphonium Salts*

A new synthesis of 4-acyl-1.2.3-triazoles starting from  $\beta$ -Acylvinyltriphenylphosphoniumhalogenides is reported.

$\beta$ -Acylvinylphosphoniumsalze (1) zeichnen sich, wie wir schon früher berichteten<sup>2</sup>, durch eine Reihe von Eigenschaften aus, die man sonst bei Phosphoniumsalzen nicht beobachtet. So sei beispielsweise an die Gerüstumwandlung bei der Einwirkung von Alkali<sup>2</sup> erinnert, an die hohe Enoli-



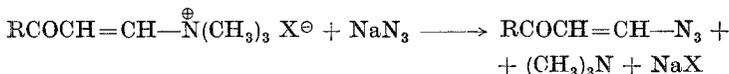
sierungstendenz für R = Alkyl<sup>2</sup> oder an die Verdrängung des Acylvinylrestes durch Diazoverbindungen<sup>2</sup>. Bezüglich der Reaktion mit anionischen Nucleophilen ergab sich die interessante Fragestellung, welcher der beiden Strukturparameter, die CO-Gruppe oder der positive Phosphor, die einer Michaeladdition vergleichbare Anlagerung bestimme. Für die strukturanalogen  $\beta$ -Acylvinylammoniumverbindungen<sup>3</sup> ergibt sich hier eine ein-

<sup>1</sup> 19. Mitt.: E. Zbiral und H. Hengstberger, Ann. Chem., im Druck.

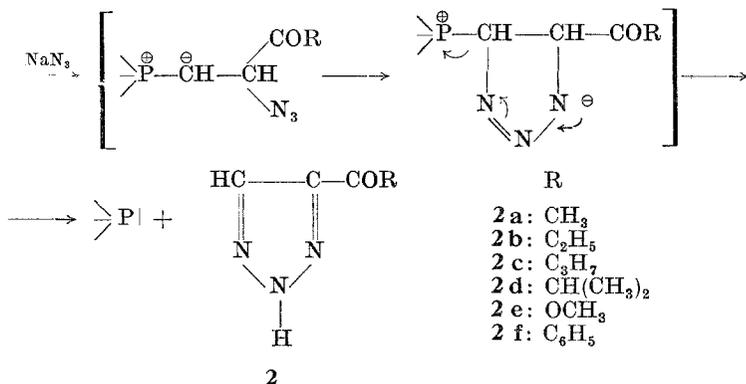
<sup>2</sup> E. Zbiral und E. Werner, Ann. Chem. **707**, 130 (1967).

<sup>3</sup> A. Nesmeyanov und M. Rybinskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR **115**, 15 (1957); Chem. Abstr. **52**, 7158h (1958).

deutige Situation. Es erfolgt ganz erwartungsgemäß<sup>4</sup> — dirigiert durch die Carbonylgruppe — Anlagerung an dem zur CO-Gruppe  $\beta$ -ständigen C-Atom und Ablösung von Trimethylamin gemäß dem 1,2  $\beta$ -Eliminierungsschema. Für  $\text{NaN}_3$  ergibt sich hierfür die nachstehende Formulierung<sup>5</sup>:



Wir wählten daher für unsere Untersuchungen ebenso das  $\text{N}_3^\ominus$  aus und setzten die Phosphoniumsalze **1** in wäßriger Lösung bei Zimmertemp. damit um. Dabei konnten wir feststellen, daß sich die Salze **1** grundsätzlich anders verhalten als die Vinylammoniumsalze; es ließ sich kein  $\beta$ -Azidoketon nachweisen, sondern wir isolierten in hohen Ausbeuten die  $\delta$ -Acyl-1,2,3-triazole (**2**) neben Triphenylphosphin.



Beachtet man, daß auch das Triphenylvinylphosphoniumsalz<sup>6</sup> mit  $\text{NaN}_3$ , wie wir feststellen konnten, Triphenylphosphin und Triazol liefert, so läßt sich dieses Ergebnis wie folgt interpretieren. Der  $\text{P}^\oplus$ - dominiert über den CO-Parameter und dirigiert das  $\text{N}_3^\ominus$  an das  $\beta$ -C-Atom der Salze **1**; dabei entsteht zunächst ein  $\beta$ -Azido-ylid, welches nun mit seinem elektrophilen terminalen N den carbanionischen  $\alpha$ -Kohlenstoff unter Bildung eines geladenen heterocyclischen Ringes angreift. Ähnliche intermolekulare Reaktionen zwischen Aziden und Carbanionen sind schon vielfach beschrieben worden<sup>7</sup>. Ein dem *Hofmann*-abbau analoger Zerfall in Triphenylphosphin und Acyltriazol beschließt dann das Reaktionsgeschehen.

<sup>4</sup> W. v. E. Doering und K. C. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 514 (1955).

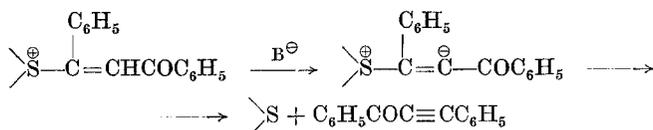
<sup>5</sup> A. Nesmeyanov und M. Rybinskaya, Chem. Abstr. **58**, 3408 d.

<sup>6</sup> Siehe exper. Teil.

<sup>7</sup> a) M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965); b) R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar und R. Ugo, Chem. Ber. **96**, 802 (1963); c) R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **99**, 475 (1966).

Erwähnenswert sei, daß es sich bei der hier aufgezeigten Triazolsynthese *nicht* um eine Bildung nach dem Prinzip einer 1,3-dipolaren Addition handelt.

Die leichte Zugänglichkeit der  $\beta$ -Acylvinylphosphoniumsalze aus Triphenylphosphin und  $\beta$ -Chlorvinylketonen<sup>2</sup> sowie die hohen Ausbeuten an Acyltriazenen mit freier NH-Gruppe<sup>7b, 8</sup> geben diesem Verfahren präparative Bedeutung. Außerdem besteht ein Vorteil darin, daß weder freie  $N_3H$  noch Trimethylsilylazid<sup>9</sup> verwendet wird. Das Benzoylvinylphosphoniumsalz **1f** liefert das entsprechende Benzoyltriaazol **2f** nur in einer Ausbeute von 30%. Betrachtet man jedoch die nucleophilen Reaktionen von  $\beta$ -Acylvinylsulfoniumsalzen<sup>10</sup>, so zeigt sich, daß auch hier für das entsprechende Benzoylvinylsalz ein auffallendes Abweichen von anderen ähnlichen Salzen zu beobachten ist.



Gosselk konnte zeigen<sup>10</sup>, daß hier als Konkurrenzreaktion zur *Michael*-Addition eine Deprotonierung am  $\beta$ -C-Atom erfolgt. Möglicherweise liegt auch bei uns eine ähnliche Reaktion vor. Alle gut kristallisierenden Triazole **2a**—**2f** wurden durch Analysen, IR- und NMR-Spektrum charakterisiert. Der eine von uns, *E. Z.*, dankt der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen (Amsterdam) für die Gewährung einer Subvention aus dem van't Hoff-Fonds.

### Experimenteller Teil

0,01 Mol eines Acylvinyltriphenylphosphoniumsalzes (**1**) wird in 120 ml Wasser gelöst. Zur gut gerührten Lösung gibt man die stöchiometrische Menge an  $\text{NaN}_3$  in einem zu. Nach 1 Stde. wird das gebildete  $\text{Ph}_3\text{P}$  abgesaugt und das Filtrat einer erschöpfenden Ätherextraktion unterzogen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittel i. Vak. erhält man das entsprechende Triazol, das mit Ausnahme von **2f** dünnschichtchromatographisch rein ist.

#### 4-Acetyl-1,2,3-triazol (**2a**)

Ausb. 81% d. Th., Schmp. 129—132° (weiße Kristalle aus Cyclohexan).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 43,24, H 4,50, N 37,83.

Gei. C 43,29, H 4,38, N 37,72.

<sup>8</sup> Vgl. hierzu die ebenfalls in guten Ausbeuten verlaufende Triazolsynthese aus Acetylenketonen und  $\text{NaN}_3$  in Dimethylformamid von *A. N. Nesmeyanov* und *M. Rybinskaya*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **158**, (2) 408 (1964); Chem. Abstr. **61**, 14664g (1964).

<sup>9</sup> *L. Birkofer* und *P. Wegner*, Chem. Ber. **99**, 2512 (1966).

<sup>10</sup> *J. Gosselk*, *G. Schmidt*, *L. Béress* und *H. Schenk*, Tetrahedron Letters No. 3, 331 (1968).

*4-Propionyl-1,2,3-triazol (2b)*

Ausb. 70% d. Th., Schmp. 122—123° (weiße Kristalle aus Cyclohexan).

$C_5H_7N_3O$ . Ber. C 48,00, H 5,60, N 33,60.

Gef. C 47,13, H 5,30, N 33,61.

*4-Butyryl-1,2,3-triazol (2c)<sup>8</sup>*

Ausb. 74% d. Th., Schmp. 120—121° (Cyclohexan).

*4-Isobutyryl-1,2,3-triazol (2d)*

Ausb. 95% d. Th., Schmp. 109—110° (weiße Kristalle aus Cyclohexan).

$C_6H_9N_3O$ . Ber. C 51,80, H 6,47, N 30,22.

Ber. C 51,45, H 6,32, N 29,60.

*4-Methoxycarbonyl-1,2,3-triazol (2e)*

Ausb. 79% d. Th., Schmp. 133—135° (weiße Kristalle aus Cyclohexan).

$C_4H_5N_3O_2$ . Ber. C 37,78, H 3,93, N 33,08.

Gef. C 37,56, H 3,76, N 33,60.

*5-Benzoyl-1,2,3-triazol (2f)<sup>8</sup>*

Ausb. 30% d. Th., Schmp. 120—121° (Cyclohexan).

Das *1,2,3-Triazol* selbst wurde nach dieser Methode in einer Ausbeute von 20% erhalten. Die Zuordnung erfolgte dünnschichtchromatographisch.

Das  $\beta$ -*Methoxycarbonylvinyltriphenylphosphoniumbromid (1e)* wird aus 4 g *trans*- $\beta$ -Bromacrylsäure-methylester in 25 cm<sup>3</sup> Benzol und 10 g  $Ph_3P$  hergestellt.

Ausb. 75% d. Th., Schmp. 166—168° (weiße Kristalle aus  $CH_2Cl_2$ /Essigester).

$C_{22}H_{20}PBrO_2$ . Ber. C 61,82, H 4,68. Gef. C 62,09, H 4,20.